

BEST AVAILABLE COPY

REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

10/516708

PCT/JP03/08361

3

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.07.03

10 Rec'd PCT/PTO 10 3 DEC 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 4日

出願番号
Application Number: 特願2002-195433
[ST. 10/C]: [JP2002-195433]

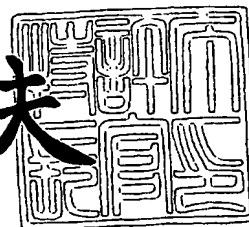
出願人
Applicant(s): 日本電気株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-306101

【書類名】 特許願
【整理番号】 34601749
【提出日】 平成14年 7月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B23K 35/22
H05K 3/34

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 船矢 琢央

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 冥加 修

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 岡田 芳嗣

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 久保田 宏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 桜井 純也

【特許出願人】

【識別番号】 1000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096253

【住所又は居所】 東京都台東区東上野一丁目19番12号 偕楽ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾身 祐助

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003399

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9002137

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 はんだおよびそれを用いた実装品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛：7～10重量%、ビスマス：0.001～6重量%、銀：0.001～0.1重量%、残部が錫から成ることを特徴とするはんだ。

【請求項2】 1種類または複数種類の組成比の錫-亜鉛合金と1種類または複数種類の組成比の錫-ビスマス-銀合金とよりなり、それらの合金を混合して溶融させたときに、亜鉛：7～10重量%、ビスマス：0.001～6重量%、銀：0.001～0.1重量%、残部が錫である組成となることを特徴とするはんだ。

【請求項3】 粉末形状であることを特徴とする請求項1または2に記載のはんだ。

【請求項4】 前記粉末の粒径が20～40 μ mであることを特徴とする請求項3に記載のはんだ。

【請求項5】 前記粉末の最大粒径と最小粒径との差が10 μ m以下であることを特徴とする請求項3または4に記載のはんだ。

【請求項6】 フラックス中に練り込まれていることを特徴とする請求項3から5のいずれかに記載のはんだ。

【請求項7】 フラックス濃度が9～13重量%であることを特徴とする請求項6に記載のはんだ。

【請求項8】 電子部品と、該電子部品がはんだ付けされている回路基板とを有し、前記はんだ付けに使用されているはんだが、亜鉛：7～10重量%、ビスマス：0.001～6重量%、銀：0.001～0.1重量%、残部が錫である組成を有していることを特徴とする実装品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、回路基板に電子部品を実装するためのはんだおよびそれを用いた実装品に関し、特に、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだの代替用として、温

度 220～240℃ではんだ付けが可能で、かつ機械的強度が Sn-37 重量% Pb 共晶はんだと同等以上である無鉛のはんだおよびそれを用いた実装品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、回路基板上に電子部品を表面実装する際、Sn-37 重量% Pb 共晶はんだを金属粒子としてフラックスと混練したクリームはんだが使用されている。Sn-37 重量% Pb 共晶はんだは、その共晶温度が 183℃である。その際、通常、表面実装するためのリフロー炉は、基板寸法が大型である場合や、熱容量の大きな部品が基板に搭載される場合でも、基板上の最低温度が Sn-37 重量% Pb 共晶はんだの共晶温度以上となるように、その炉内最高温度を 220℃から 240℃となるように設計される。220℃から 240℃の温度は、CPU などの電子部品の耐熱温度以内である。したがって、従来、このようリフロー炉において Sn-37 重量% Pb 共晶はんだを用いることによって、電子部品の十分な表面実装が可能であった。ところが、近年、Sn-37 重量% Pb 共晶はんだを利用して生産された製品の産業廃棄物から酸性雨などにより鉛が溶出し、地下水を通して人体に取り込まれるということが指摘され、無鉛はんだの開発が進められている。

【0003】

そのような無鉛はんだの1例として、特許第 3027441 号公報に、Sn-Ag 共晶をベースとしたはんだ合金が開示されている。同公報によれば、そのような Sn-Ag 共晶をベースとしたはんだ合金は、その溶融温度が 220℃以上と通常の Sn-37 重量% Pb 共晶はんだの融点 183℃よりも約 40℃高く、また、耐熱疲労特性にも優れており、人工衛星のような過酷な環境下において好適に使用可能である。

【0004】

また、特許第 1664488 号公報に、はんだ付けの強度が高いはんだ合金として、Sn-Zn-Bi 系の無鉛はんだが開示されている。

【0005】

特開平 9-277082 号公報には、酸化しやすく、濡れ性に乏しい Sn-Zn 系はんだの濡れ性を改善するために、 Sn-Zn 系粉末と、 Sn-Zn 系粉末よりも濡れ性に優れ、かつ、熔融温度の低い Sn-Zn-Bi 系粉末との混合粉末から作製したクリームはんだが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

第 1 の課題として、上述の通り、 Sn-37 重量\% Pb 共晶はんだは、その中に含まれる鉛が人体に対して有害である。

【0007】

第 2 の課題として、特許第 3027441 号公報に記載の Sn-Ag 共晶をベースとしたはんだ合金材料の熔融温度が 220°C 以上であるため、電子部品の回路基板への表面実装を行う場合、炉内最低温度を 220°C 以上としなければならず、従来の一般的な Sn-37 重量\% Pb 共晶はんだ用リフロー炉を使用するとすれば、基板表面積が大きい、もしくは熱容量の大きな部品が搭載されている場合、炉内最高温度を 250°C 以上としなければならない。この温度は現状の CPU などの多数の電子部品の耐熱保証温度域を超えてしまい、実装後製品の信頼性が無いものとなる。この課題を解決するためには、新規に従来のリフロー炉よりも炉内最高温度と最低温度との温度差の小さな、より均一性の高い加熱を可能とするリフロー炉を購入せねばならず、コスト高になる。また、部品耐熱性を向上させるにしても、Si 半導体デバイスなどはその半導体特性を損なう恐れがある。

【0008】

第 3 の課題として、 Sn-Zn-Bi 系の無鉛はんだでは、後述するように、回路基板の銅板電極とはんだ界面に Cu と Zn の金属間化合物が形成され、接合部分の靱性が弱くなる。このため、実装後の熱サイクルによって、電子部品のはんだ付け強度が低下する。このような現象を防ぐために、銅電極上に Au メッキ処理を施すことが考えられるが、その場合には回路基板の製造コストが増えてしまう。

【0009】

第4の課題として、Sn-Zn系粉末とSn-Zn-Bi系粉末との混合粉末から成るクリームはんだの場合、特開平9-277082号公報の表1に示されているように、Sn-Zn-Bi系粉末の固相線温度がBi含有量に依存しない。したがって、リフロー温度プロファイルを一定とした場合、リフロー炉内でSn-Zn-Bi系粉末が溶融し始めてからSn-Zn系粉末が溶融するまで、Sn-Zn-Bi系合金がSn-Zn系粉末表面を取り囲んでSn-Zn粒子表面の酸化膜中の酸素を取り除くことができる時間（溶融温度差）がBi含有量に依存しない。

【0010】

本発明はこれらの課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、従来のSn-37重量%Pb共晶系はんだと同等の作業性、使用条件および接合信頼性を備え、かつ人体に対して有害な鉛を含まないはんだ合金、および、それを用いた実装品を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明によれば、亜鉛：7～10重量%、ビスマス：0.001～6重量%、銀：0.001～0.1重量%、残部が錫から成ることを特徴とするはんだ、が提供される。

【0012】

また、上記目的を達成するため、本発明によれば、1種類または複数種類の組成比の錫-亜鉛合金と1種類または複数種類の組成比の錫-ビスマス-銀合金とよりなり、それらの合金を混合して溶融させたときに、亜鉛：7～10重量%、ビスマス：0.001～6重量%、銀：0.001～0.1重量%、残部が錫である組成となることを特徴とするはんだ、が提供される。

【0013】

また、上記目的を達成するため、本発明によれば、電子部品と、該電子部品がはんだ付けされている回路基板とを有し、前記はんだ付けに使用されているはんだが、亜鉛：7～10重量%、ビスマス：0.001～6重量%、銀：0.001～0.1重量%、残部が錫である組成を有していることを特徴とする実装品、

が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明に係るはんだは、その合金組成が錫（Sn）、亜鉛（Zn）、ビスマス（Bi）、銀（Ag）の四元素から成る。

Sn-Zn合金は、亜鉛の含有量が8.8重量%のときに共晶組成となり、その共晶温度は199℃である。この共晶温度199℃は、二元系合金の共晶温度の中では、Sn-37重量%Pb共晶はんだの共晶温度183℃に最も近い値である。一般に、二元系共晶合金は、共晶組成ではない組成の合金と比較してより緻密な組織を有する。そのため、二元系共晶合金は、その機械的強度が良好で、凝固収縮が少なく、かつ、熔融時の流動性が良好で、元素偏析が少なく、腐食に強いことが知られている。このような二元系共晶合金の性質を考慮して、本発明に係るはんだにおける亜鉛の含有量は、Sn-Zn合金が共晶組成となる8.8重量%を中心に7～10重量%とした。これによって、本発明に係るSn-Zn共晶近傍の合金をベースとしたはんだは、優れた機械的強度や物理的・化学的特性を有するとともに、他の共晶合金あるいは共晶近傍の合金をベースとしたはんだに比べて、電子部品の実装に用いた場合、Sn-37重量%Pb共晶はんだの使用温度条件に最も近い条件で 사용할 ことが出来る。

【0015】

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、以下の説明において、亜鉛の含有量を8重量%にしているが、亜鉛の含有量が7～10重量%においても、同等の結果が得られることを確認している。

図1は、本発明に係るはんだのBi含有量-融点特性図である。はんだ合金は、正確に秤量した各元素材料を坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中で加熱し、十分に攪拌した後、急冷することによって作製された。図1の測定に用いたはんだ合金の組成は、Zn含有量が8重量%、Ag含有量が0.08重量%、Bi含有量が0～10重量%であり、残部はSnである。図1は、上記組成のはんだ合金バルクにおいて、10℃/minの昇温速度でのDSC（示差走査熱量計）測定で観察されるピークから算出された液相線温度および固相線温度のBi含有量への

依存性を示している。錫とビスマスとは、二元系のとき、Sn-57重量%Biにおいて共晶組成となり、その共晶温度は139℃である。本実施の形態においても、Biの含有量が増すに従い、液相線温度ならびに固相線温度が低下する。10重量%までBiを添加した場合には、固相線温度が140℃以下まで低下してしまう。通常の実装後製品の信頼性評価試験では、125℃や150℃の高温保管を行う試験項目もあるため、10重量%までBiを添加した場合には、高温保管時にはんだ内部に液相が出現し、高い信頼性を得ることができなくなる。一方、Biの含有量が6重量%の場合には、固相線温度が180℃であり、通常のSn-37重量%Pbの融点183℃とほぼ等しい。また、Bi含有量が0~6重量%において、液相線温度は200℃前後であり、Sn-37重量%Pbの融点183℃との差が10~20℃程度であるから、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだを使用する場合と同じリフロー炉を使用して、電子部品を実装することが可能である。以上より、実装後の高い接合信頼性を得るために、Biの含有量は6重量%以下とするのが望ましい。ここで、技術的に制御し得るBiの最小含有量は、0.001重量%である。

【0016】

以上の結果は、Agの含有量が0.1重量%以下である場合についても同様である。Agの含有量が0.1重量%以下であれば、液相線温度はほとんど変化することなく、固相線温度は2℃程度変化するだけである。

図2は、本発明に係るはんだのAg含有量-融点特性図である。図2の測定に用いたはんだ合金の組成は、Zn含有量が8重量%、Bi含有量が1重量%、Ag含有量が0~0.5重量%であり、残部はSnである。はんだ合金の作製法と融点測定法は、上述のBi含有量を変化させた場合に用いたそれらと同様である。Agの含有量の全領域において、固相線温度は、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだの融点183℃より高く、2℃程度変化するだけである。一方、液相線温度は、0.1重量%以下のAgの含有量ではAgの含有量に依存せず、事実上変わらない。しかしながら、Agの含有量が0.1重量%を超えると、図1に示すBi添加の場合と反対に、液相線温度が上昇する。このため、Agの含有量が0.1重量%を超えると、その液相線温度が、Agを含有しない場合より高く

なり、従来の Sn-37 重量% Pb 共晶はんだ用のリフロー炉の転用を考えた場合、実装温度の点から、実装用はんだ合金として不利となる。したがって、Ag の含有量は 0.1 重量% 以下が望ましい。ここで、技術的に制御し得る Ag の最小含有量は、0.001 重量% である。

【0017】

以上より、本発明のはんだの組成は、Zn 含有量が 7~10 重量%、Bi 含有量が 6 重量% 以下、Ag 含有量が 0.1 重量% 以下であり、残部が Sn とするの
が望ましい。このような組成のいくつかについて、電子部品を回路基板に実装した実装品を作製した。以下に、そうした実装品を用いて、本発明のはんだの機械的強度や合金構造について検証する。

【0018】

〔実施例 1〕

まず、Zn 含有量が 8 重量%、Ag 含有量が 0.08 重量%、Bi 含有量がそれぞれ 0、1、3、6 重量% であり、残部が Sn である 4 種類のはんだ合金を作製し、次いでそれらを粉末化し、粒径 20 μ m から 40 μ m の間にあるものを分級した後、弱活性フラックス中に、フラックス濃度が 12 重量% となるように混練りして 4 種類のクリームはんだを作製した。次に、これらのクリームはんだを回路基板の Cu 基板電極にメタルマスクを用いて印刷した後、1.6 mm \times 0.8 mm サイズのチップ抵抗をクリームはんだに搭載した。続いて、その状態で基板を従来の Sn-37 重量% Pb 共晶はんだ用のリフロー炉にいれて加熱し、クリームはんだを溶融させ、回路基板の Cu 基板電極とチップ抵抗のチップ抵抗電極とをはんだ付けして接合（以下、「はんだ接合」という）させた。

図 3 は、このようにして回路基板にチップ抵抗をはんだ接合した実装品の断面図である。図 3 に示すように、はんだ 113 の、回路基板 111 の Cu 基板電極 112 およびチップ抵抗 114 のチップ抵抗電極 115 への濡れ性は良好であり、チップ抵抗電極 115 と Cu 基板電極 112 とは機械的に強くはんだ接合されていた。

【0019】

次いで、図 4 (a)、(b) に示すように、チップ抵抗 114 の長辺中央部を

せん断強度測定用治具 116 で押圧し、せん断方向からのチップ抵抗 114 の引き剥がし強度（せん断強度）を測定した。図 4（a）、（b）において、図 3（b）と同じ構成要素には同一の参照符号を付し、重複する説明を省略する。

図 5 は、測定されたせん断強度の Bi 含有量に対する依存性を示している。図 5 に示すように、Bi の含有量の増加と共に、せん断強度が上昇する。したがって、少なくとも 6 重量%までの Bi の含有量においては、Bi の含有によって機械的強度が増加し、回路基板に電子部品を実装した実装品の機械的強度に対する信頼性が改善される。

【0020】

〔実施例 2〕

図 6 は、実施例 2 に係るはんだの Bi 含有量－引っ張り強度特性図である。

まず、Zn 含有量が 8 重量%、Ag 含有量が 0.01 重量%、Bi 含有量が 0～6 重量%であり、残部が Sn である 4 種類のはんだ合金バルクを作製した。次いで、それらのはんだ合金バルクから引っ張り試験片を切り出し、JIS Z 2241 規格による引っ張り試験法に基づいて、引っ張り強度試験を行なった。

図 6 に示すように、Bi の含有量の増加と共に、引っ張り強度が上昇する。したがって、本実施例においても、実施例 1 と同様に、少なくとも 6 重量%までの Bi の含有量において、Bi の含有によって機械的強度が増加することが確認された。

【0021】

しかしながら、上述の引っ張り強度試験において、Bi の含有量の増加と共に、破断伸びが減少することが確認された。これは、物性的に脆い Bi の増加による効果である。破断伸びが極端に小さくなると、はんだ接合部への熱サイクルに対する信頼性が低下する。したがって、Bi の含有量を多くし過ぎることは、表面実装用はんだとして得策ではない。

【0022】

〔実施例 3〕

図 7 は、実施例 3 に係るはんだの熱サイクル－せん断強度特性図である。図 7 には、比較のため、Sn-37 重量% Pb 共晶はんだで得られたデータも載せら

れている。

まず、Zn含有量が8重量%、Ag含有量が0.01重量%、Bi含有量がそれぞれ3、6、30重量%であり、残部がSnである3種類のはんだ合金を作製し、次いで粉末化し、粒径20 μ mから40 μ mの間にあるものを分級した後、弱活性フラックス中に、フラックス濃度が10乃至12重量%となるように混練りしてクリームはんだを作製した。次に、このクリームはんだを用いて、実施例1と同様に、回路基板の銅板電極上に1.6mm \times 0.8mmサイズのチップ抵抗を実装した。実装直後、および、-40℃と125℃との温度に交互に10分から30分間程度放置する熱サイクル試験を500、1000サイクルまで行った後、実施例1と同様に、せん断方向からのチップ抵抗の引き剥がし強度を測定した。

【0023】

図7に示すように、本実施の形態に係るはんだは、Bi含有量が6重量%以下の場合に、熱サイクル試験において、1000サイクル後でも、Sn-37重量%Pb共晶はんだと同等以上の強度が得られる。しかしながら、Bi含有量が30重量%の場合には、実装直後を除けば、そのせん断強度がSn-37重量%Pb共晶はんだよりも劣る。また、1000サイクル後においては、Bi含有量が6重量%を超えたはんだのせん断強度は、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだのそれよりも低くなる。したがって、熱サイクル試験1000サイクル以上の信頼性が求められる場合、はんだ内部にBiを6重量%以上含有することは、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだの代替としての実装用はんだ合金として好ましくない。

【0024】

さらに、実装される回路基板や電子部品に鉛が使用されている場合、リフロー炉内での加熱中に鉛がはんだ内部に混入し、はんだ内のBi含有量が多いと、はんだ内部に100℃以下に固相線温度をもつSn-Pb-Bi合金が形成されるようになる。はんだ内のBi含有量が多くなればなるほど、そのような低融点のはんだ領域が多くなり、温度環境の変化に対するはんだ接合信頼性が低下する。

以上より、Bi含有量は6重量%以下とするのが望ましい。

【0025】

〔実施例4〕

図8は、実施例4に係るはんだのAg含有量-引っ張り強度特性図である。

まず、Zn含有量が8重量%、Bi含有量が1重量%、Ag含有量が0~0.5重量%であり、残部がSnである4種類のはんだ合金バルクを作製した。次いで、実施例2と同様に、このはんだ合金バルクから引っ張り試験片を切り出し、JIS Z 2241規格に基づいて引っ張り強度試験を行なった。

図8に示すように、Ag含有量の増加と共に、引っ張り強度が緩やかに上昇する。したがって、実施例2のBi含有の場合と同様に、Ag含有によっても引っ張り強度が増加する。ただし、Agの含有量が0.1重量%を超えると、引っ張り強度の変化はほとんどなくなる。

【0026】

〔実施例5〕

まず、Zn含有量が8重量%、Bi含有量が1重量%、Ag含有量が0~0.5重量%であり、残部がSnである6種類のはんだ合金バルクを作製した後、実施例4と同様に、引っ張り試験片を切り出し、JIS Z 2241に基づいて引っ張り強度試験を行なって、破断伸びを測定した。また、同じ組成のはんだ合金バルクのままのものに対して、JIS Z 2244規格に基づいてビッカース硬度試験を行い、硬度を測定した。試験荷重は15gfとした。

【0027】

図9は、Ag含有量に対する破断伸びの依存性を示している。図9に示すように、破断伸びは、Agの含有量を0から増やすにつれて増加し、約0.05重量%のときに最大値を取った後、減少し、約0.1重量%において再び増加する。その間、Agの含有量が0.025重量%以上で、0.075重量%以下のときに、破断伸びが、Agを加えない場合の約2倍の値を取る。また、Agの含有量が0.1重量%のはんだにおいても、破断伸びの値は、同様にして測定した通常のSn-37重量%Pbはんだの破断伸び値である約30%よりも大きい。フリップチップ実装やBGA (Ball Grid Array) などの表面実装のようにリードのない構造において、電子部品、回路基板電極等のはんだ接合される材料とはんだ

合金との間に大きな熱膨張係数差が存在する場合に、破断伸びの少ないはんだが使用されると、温度上昇や温度降下により、はんだ接合部が微小なクラック、ボイド等の空隙や切欠きの部分から破断に到りやすい。上述の結果は、本実施の形態のはんだが、A g の含有によって、特に表面実装用として使用されるときに、A g を含有しないはんだに比して優れた破断伸びを有しており、また、S n - 37 重量% P b はんだの代替のはんだとしての十分な破断伸びを有していることを示している。特に、A g 含有量が 0.025 重量%以上で、0.075 重量%以下のときに、破断伸びが、A g を加えない場合の約 2 倍の値を取っており、A g を加えない場合に比して明確な利点を有しているといえる。

【0028】

図 10 は、A g 含有量に対するビッカース硬度の依存性を示している。図 10 に示すように、ビッカース硬度は、A g 含有量が 0 から 0.025 重量%までの間ではわずかに上昇するがほぼ等しく、約 0.025 重量%から 0.075 重量%までの間では、A g を加えない場合より低くなる。即ち、A g の含有量が 0.025 重量%から 0.075 重量%までの間においては、本実施例のはんだは、A g を加えないはんだに比して柔らかく、この A g の含有量範囲において、はんだとして優れた特性を有する。また、A g の含有量が 0.05 重量%のときにビッカース硬度は最も低く 20 H v 以下であり、従来の S n - 37 重量% P b のビッカース硬度と同等となる。

【0029】

A g の含有量が 0.075 重量%より多くなると、ビッカース硬度はさらに上昇し、0.1 重量%になると A g を加えない場合のビッカース硬度のほぼ 1.5 倍に達し、0.1 重量%以上では、その変化は小さくなる。

【0030】

〔実施例 6〕

まず、Z n 含有量が 6 重量%、B i 含有量が 8 重量%、A g 含有量がそれぞれ 0.1 重量%と 0 重量%であり、残部が S n である 2 種類のはんだ合金を作製し、次いで粉末化し、粒径 20 μ m から 40 μ m の間にあるものを分級した後、弱活性フラックス中に、フラックス濃度が 10 乃至 12 重量%となるように混練り

してクリームはんだを作製した。次に、実施例3と同様にして、これら2種類のクリームはんだを用いて、回路基板の電極上に1.6mm×0.8mmサイズのチップ抵抗を実装して熱サイクル試験を行なった後、せん断方向からのチップ抵抗の引き剥がし強度を測定した。熱サイクル数は、250サイクルまでと、500サイクルまでとした。回路基板は、その電極が銅電極のままのものと、銅電極上にメッキ法もしくは蒸着法にてNi層とAu層とをこの順に設けたものを用いた。

【0031】

図11は、熱サイクルに対するせん断強度の依存性を示している。図11(a)に示すように、電極が銅電極のままの回路基板を用いた場合、Agを含有しないはんだに比して、Agを0.1重量%含有したはんだの方が、熱サイクルをかける前においても、かけた後においても、明らかに強いせん断強度を有している。また、図11(b)に示すように、銅電極上にメッキ法もしくは蒸着法にてNi層とAu層とを設けた回路基板を用いた場合においても、同様に、Agを0.1重量%含有したはんだの方が、熱サイクルをかける前においても、かけた後においても、明らかに強いせん断強度を有している。

【0032】

図12は、上述の引き剥がし強度測定後の、チップ抵抗が引き剥がされたはんだ破断面のSEM (Scanning Electron Microscope) 写真[(a)]と、その同一領域のEDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 像[(b): Zn分布、(c): Cu分布]である。はんだはAgを0.1重量%含有したはんだであり、回路基板は、その電極が銅電極のままのものである。また、熱サイクル数は500サイクルである。

図12(a)、(b)、(c)を比較すると、Cu元素とZn元素とは破断面の同一場所に分布しておらず、Cu元素ははんだの存在する場所にほとんど検出されないことが明らかである。このことは、回路基板電極へのチップ抵抗の実装中あるいは／および熱サイクル実験中に、回路基板電極からはんだ中にCuが溶出し、脆いCu-Zn金属間化合物層が形成されるということがないことを意味している。したがって、本実施例のはんだの破壊は、そのような脆い層に伴って

起こる破壊ではなく、はんだバルクに起こる破壊である。これによって、本実施例のはんだは、図11に示すせん断強度の測定結果が実証しているように、Agを含有しないはんだよりも強い機械強度を有する。また、実施例4および5が実証しているように、Agの添加そのものが、強度を増加させている。

【0033】

〔比較例1〕

図13は、図12と同様に、実施例6における引き剥がし強度測定後の、チップ抵抗が引き剥がされたはんだ破断面のSEM写真〔(a)〕とEDX像〔(b) : Zn、(c) : Cu〕である。ただし、本比較例において使用したはんだは、Agを含有しないはんだである。回路基板は、その電極が銅電極のままのものであり、また、熱サイクル数も500サイクルである。

図13(a)、(b)、(c)を比較すると、はんだ破断面の同一場所（ほぼ全領域）に、Cu元素とZn元素が分布しているが明らかである。このことは、回路基板電極へのチップ抵抗のはんだ接合中あるいは／および熱サイクル実験中に、回路基板電極からはんだ中にCuが溶出し、回路基板電極とはんだとの界面に脆いCu-Zn金属間化合物層が形成されているということを意味している。

【0034】

図14は、実施例6〔(a)〕と比較例1〔(b)〕とにおける、はんだ破断前のはんだ接合部の断面図である。図14において、図3に示した実施例1と同等の構成要素には下2桁が等しい参照符号を付し重複する説明は適宜省略する。図14(b)に示すように、はんだ内にAgを含有しない比較例1の場合には、Cu基板電極212とはんだ213との界面に脆いCu-Zn金属間化合物層217が形成されている。したがって、比較例1のAgを含有しないはんだにおける破断は、図14(b)の鎖線で示すように、脆いCu-Zn金属間化合物層に起こる破断である。このため、図11に示す実施例6におけるせん断強度の測定結果から分かるように、Agを加えたはんだ合金よりも弱い強度を有する。一方、図14(a)に示すように、はんだ内にAgを含有する実施例6の場合には、Cu基板電極312とはんだ313との界面にCu-Zn金属間化合物層は形成されず、したがって、この場合の破断は、図14(a)の破線で示すように、は

んだバルク内に起こる破断である。

以上の結果から、A g の添加は、脆い C u - Z n 金属間化合物層の形成を妨げる効果を有すると結論付けられる。

【0 0 3 5】

〔実施例 7〕

図 1 5 は、実施例 7 に係るはんだの、銅板電極上への印刷直後〔(a)〕、プリヒート温度放置後〔(b)〕、はんだ接合温度放置後〔(c)〕における断面 S E M 写真である。

まず、S n、Z n より成るはんだ合金と、S n、B i、A g より成るはんだ合金とを作製し、次いで、それら 2 種類のはんだ合金を粉末化し、粒径 2 0 μ m から 4 0 μ m の間にあるものを分級した。ここで、二種類のはんだ合金粒子のうち低融点側の S n - B i - A g 系合金は、高融点側の S n - Z n 系合金に比べて大気中濡れ性の良いものである。次に、溶融すると Z n 含有量：8 重量%、B i 含有量：6 重量%以下、A g 含有量：0. 1 重量%以下であり、残部が S n である組成となるような混合比で、それら 2 種類のはんだ合金を弱活性フラックス中に混練りしてクリームはんだを作製した。フラックス濃度は 1 2 重量%である。その後、この無鉛クリームはんだを銅板上に印刷した。

図 1 5 (a) に示すように、印刷直後では、銅板 2 上のフラックス中に上述の 2 種類のはんだ合金粒子 3 として存在する。また、2 種類のはんだ合金粒子の粒径がともに 2 0 μ m から 4 0 μ m の間になるように分級された場合に、はんだ合金の印刷性が特に良好であった。

【0 0 3 6】

次に、上記のクリームはんだを印刷した銅板を、S n - 3 7 重量% P b 共晶クリームはんだのリフローに用いることを目的として作られた通常の大気中リフロー炉におけるプリヒート温度である 1 0 0 ~ 1 7 0 $^{\circ}$ C の温度で、3 0 秒から 1 2 0 秒間保持した後、その環境下でのフラックスと合金組織との状態を凍結するため、水中に浸して急冷した。

図 1 5 (b) に示すように、混合はんだ 1 の全体の厚みが、図 1 5 (a) の印刷直後と比べ薄くなり、濡れ性の良い低融点側のはんだ合金が銅板に対して濡れ

拡がりを開始している。また、高融点側のはんだ合金は、粒子形状のまま残っており、隣り合う高融点側のはんだ合金粒子間に、溶融した低融点側のはんだ合金が流れ込んでいる。この時、高融点側のはんだ合金粒子表面に形成されていた酸化膜の酸素は、溶融している低融点側のはんだ合金中の溶存酸素として低融点側のはんだ合金に溶け出し、その濃度が飽和濃度に達すると、大気中に放出される。このことは、高融点側のはんだ合金粒子の表面の酸化膜が還元されていることと同意である。同様に、高融点側のはんだ合金が二種類以上存在し、それら二種類以上のはんだ合金粒子の表面に酸素、水素、窒素、硫黄等の化合物が形成されている場合でも、各ガス元素が低融点側のはんだ合金中の溶存ガスとして溶出し、それらの各ガス元素が飽和濃度に達すると大気中に放出されるようにすることが可能である。

【0037】

クリームはんだを印刷した銅板を上記のようにプリヒート温度である100℃から170℃の温度で30秒間から120秒間保持した後、水中で急冷することなく昇温して210℃から240℃の温度で約30秒間保持し、次いで、その環境下でのフラックスと合金組織との状態を凍結するため、水中に浸して急冷した。

図15(c)に示すように、混合はんだ1は、高融点側の合金粒子も溶融し、冷却後においても全断面が均一な組織となっている。

【0038】

なお、本実施例においては、二種類の合金粉末の粒径がともに20 μ mから40 μ mの間になるように分級されたが、粒径はこれに限定されることはない。例えば、最大粒径と最小粒径との差が10 μ m程度であれば、全体の平均粒径が20 μ mより小さいほど、粒径が20 μ mから40 μ mの間の場合よりも、狭ピッチなメタルマスクに対応してクリームはんだを印刷することが可能である。また、二種類の合金粒子の配合比を、濡れ性の良い低融点側の合金の比率が高くなるようにするほど、リフロー後のはんだ全体の濡れ広がりが良好となる。さらに、複数種類の合金粒子の表面から放出されるガスは、酸素、水素、窒素、硫黄に限定されない。

【0039】

〔実施例 8〕

図 16 は、実施例 8 に係るはんだの、銅板電極上への印刷直後における断面図である。図 16 に示すように、本実施例に係るはんだは、銅板電極上への印刷直後において、フラックス 5 中に、異なる組成の 2 種類の Sn、Zn より成る合金粒子 6 a、6 b と、異なる組成の 2 種類の Sn、Bi、Ag より成る合金粒子 7 a、7 b とを有している。合金粒子 3 a、3 b、4 a、4 b は、溶融すると Zn 含有量：8 重量%、Bi 含有量：6 重量%以下、Ag 含有量：0.1 重量%以下であり、残部が Sn である組成となるような混合比でフラックス中に存在する。また、2 種類の Sn-Bi-Ag 系合金の方が、2 種類の Sn-Zn 系合金よりも融点が低く、かつ、大気中濡れ性が良い。このようなはんだの作製方法は、実施例 7 のそれと同様である。

本実施例においても、実施例 7 と同様に、銅板電極上に濡れ性良く、良好なはんだ接合が可能であった。

【0040】

なお、合金粒子の種類数は、各 2 種類に限らず、何種類ずつであってもよい。また、合金粒子を全て同等の粒径とすることによって、通常の一種類の合金粉末によるクリームはんだと同等の印刷性を得ることが出来る。しかしながら、合金粒子の粒径が同一であることに限定されるものではない。さらに、低融点側の合金粒子が酸化しやすく基板電極への濡れ性の悪い場合でも、粒子表面に有機物あるいは金属などの無機物を被覆して酸化を防止することによって、複数粒子が存在するクリームはんだの濡れ性を改善することが出来る。望ましい有機物としては、有機リン化合物などの各種有機化合物や有機酸を含む防錆剤、金属としては、Cr、Mn、Si、Ti、Al などの室温近傍にて Sn、Zn よりも酸化されやすい金属や Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Nb、Ta、Al などの酸化により不動態被膜を形成する金属が挙げられる。それらの有機物あるいは無機物を高融点側の粒子表面にも被覆することによって、更に濡れ性を改善できる。また、回路基板電極が銅である場合には、銅への濡れ性が問題となるが、回路基板電極の表面処理により、回路基板電極表面が金、ニッケル、Sn-Bi 合金、Sn

—Zn合金、Sn—Ag合金、Sn—Pb合金などになっているときには、それらへの濡れ性が考慮されるべきである。

【0041】

なお、以上の説明において、特に明記しなかったが、本発明に係るはんだの組成として、Sn、Zn、Bi、Ag材料中に混入されていたり、製造工程中に坩堝等から混入される微量の不純物が含まれることを排除するものではないことはいうまでもない。

以上、本発明をその好適な実施の形態に基づいて説明したが、本発明のはんだおよび実装品は、上述した実施の形態のみに制限されるものではなく、本願発明の要旨を変更しない範囲で種々の変化を施したはんたおよび実装品も、本発明の範囲に含まれる。例えば、本発明によるはんたは、電子部品同士、もしくは電子部品と回路基板とのはんた接合に好適に用いられるが、それらに限定されない。また、使用用途によって、表面実装のためのクリームはんたに限らず、挿入実装のためのインゴット、鋳付けのための糸はんたとして好適に用い得られ、それらに限定されない。また、クリームはんたとする際の分級も通常、粒径 $20\mu\text{m}$ から $40\mu\text{m}$ の間が好適に使用されるが、狭ピッチな電極配線やクリームはんたを印刷する面積が小さい場合には、さらに細かい粉末を使用することが出来る。クリームはんたのフラックス含有量も保存安定性や、印刷性等により、9重量%から13重量%程度まで使用条件により変化させることが出来る。また、回路基板はセラミクス基板、ガラス基板、ガラスエポキシ基板などや、それらを利用したプリント配線板、Si基板などが好適に用いられるが、それらに限定されない。回路基板電極の表面処理も、Cu、Au、Sn、Sn—Pb合金、Sn—Ag—Cu合金、Sn—Zn合金、フラックスなどが好適に用いられるが、それらに限定されない。はんた接合される電子部品もチップ抵抗、チップコンデンサー、LSIベアチップ、SOP (Small Outline Package)、QFP (Quad Flat Package)、BGA (Ball Grid Array)、DIP (Dual Inline Package)、PGA (Pin Grid Array) などが好適に用いられるが、それらに限定されない。

【0042】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係るはんだは、酸性雨により地中へ溶出し、地下水を通して人体に取り込まれる鉛のような物質を含まないため、人体に有害でない。

【0043】

本発明に係るはんだは、また、Snに7～10重量%のZnを含有させることによって従来のSn-37重量%Pb共晶はんだの融点よりも上昇した液相線温度を、6重量%以下のビスマスを添加することによって下降させて、Sn-37重量%Pb共晶はんだの融点からの上昇を10～20℃以内に抑えるものであるから、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだを使用していた場合と同等の電子部品耐熱保証温度域でのはんだ接合が可能であり、したがってまた、新規に基板全面での均一加熱可能なリフロー炉を導入する必要がなく、従来のSn-37重量%Pb共晶はんだに使用されるリフロー炉を転用することが可能である。

【0044】

本発明に係るはんだは、また、Sn-Zn-Bi系のはんだに0.1重量%以下のAgを添加させることによって、破断伸びを大きくして引張り強度を向上させ、また、CuとZnとの金属間化合物結晶粒の粗大化を抑制するものであるから、製造初期においても熱サイクル試験後においても高いはんだ接合信頼性を得ることが可能である。また、銅電極上にAuメッキ処理を施す必要もなくなり、回路基板の製造コストを従来のSn-37重量%Pb共晶はんだを用いた場合と同じとすることが可能となる。

【0045】

本発明に係るはんだは、また、Sn-Zn系合金粉末と、Sn-Zn系合金粉末よりも低融点で、基板電極への濡れ性のよいSn-Bi-Ag系粉末とを混合するクリームはんだであるから、回路基板電極や電子部品端子への濡れ性がよく、はんだ接合部面積を大きくし、機械的強度を増加させることが可能である。

【0046】

本発明に係る実装品は、上記の特徴を有するはんだによって、電子部品が回路基板電極に実装されるものであるから、信頼性のある実装が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係るはんだの B i 含有量－融点特性図。

【図 2】 本発明に係るはんだの A g 含有量－融点特性図。

【図 3】 本発明の実施例 1 に係る実装品の断面図。

【図 4】 本発明の実施例 1 に係るはんだのせん断強度測定方法を説明するための平面図〔(a)〕と側面図〔(b)〕。

【図 5】 本発明の実施例 1 に係るはんだの B i 含有量－せん断強度特性図。

【図 6】 本発明の実施例 2 に係るはんだの B i 含有量－引っ張り強度特性図。

【図 7】 本発明の実施例 3 に係るはんだの熱サイクル－せん断強度特性図。

【図 8】 本発明の実施例 4 に係るはんだの A g 含有量－引っ張り強度特性図。

【図 9】 本発明の実施例 5 に係るはんだの A g 含有量－破断伸び特性図。

【図 10】 本発明の実施例 5 に係るはんだの A g 含有量－ビッカース硬度特性図。

【図 11】 本発明の実施例 6 に係るはんだの熱サイクル－せん断強度特性図。

【図 12】 本発明の実施例 6 に係るはんだの破断面の SEM 写真〔(a)〕と EDX 像〔(b) : Z n 分布、(c) : C u 分布〕。

【図 13】 本発明の比較例 1 に係るはんだの破断面の SEM 写真〔(a)〕と EDX 像〔(b) : Z n 分布、(c) : C u 分布〕。

【図 14】 本発明の実施例 8 〔(a)〕と比較例 1 〔(b)〕とに係る、はんだ破断前の実装品のはんだ接合部の断面図。

【図 15】 本発明の実施例 7 に係るはんだの、銅板上への印刷直後〔(a)〕、プリヒート温度放置後〔(b)〕、はんだ接合温度放置後〔(c)〕における断面 SEM 写真。

【図 16】 本発明の実施例 8 に係るはんだの、銅板上への印刷直後における構造断面図。

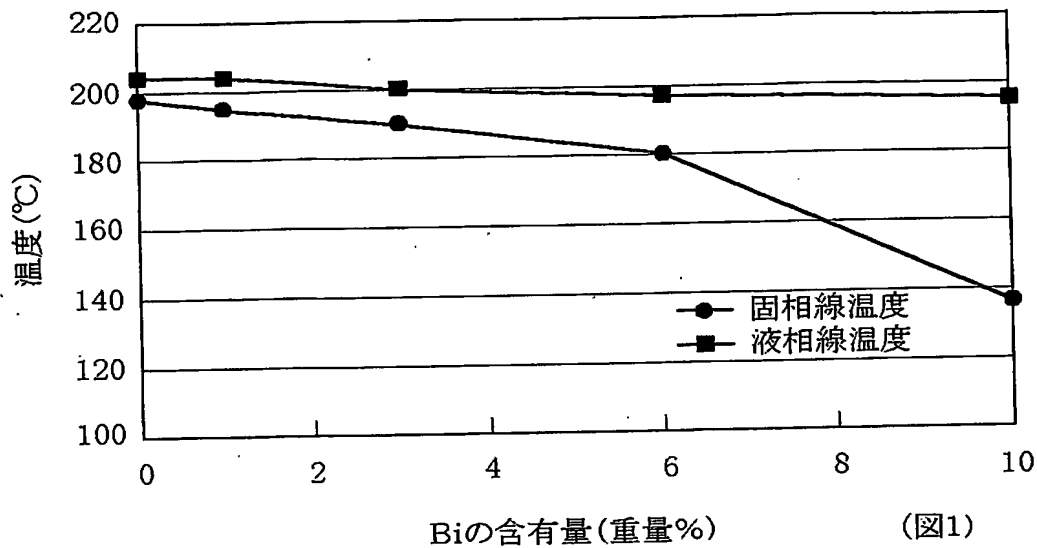
【符号の説明】

- 1 混合はんだ
- 2 銅板
- 3、6 a、6 b、7 a、7 b 合金粒子
- 5 フラックス
- 111、211、311 回路基板
- 112、212、312 Cu基板電極
- 113、213、313 はんだ
- 114、214、314 チップ抵抗
- 115、215、315 チップ抵抗電極
- 116 せん断強度測定用冶具
- 217 Cu-Zn金属間化合物層

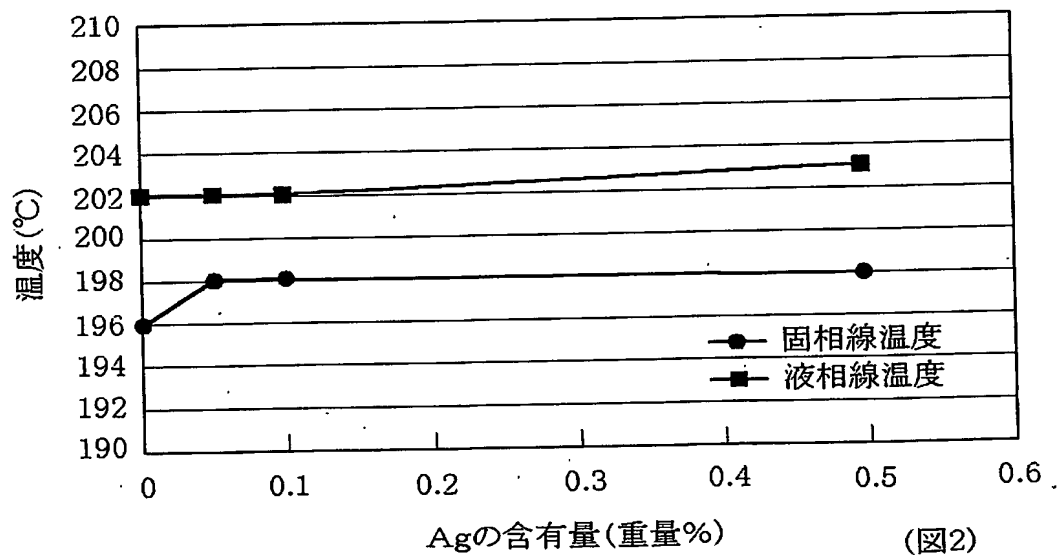
【書類名】

図面

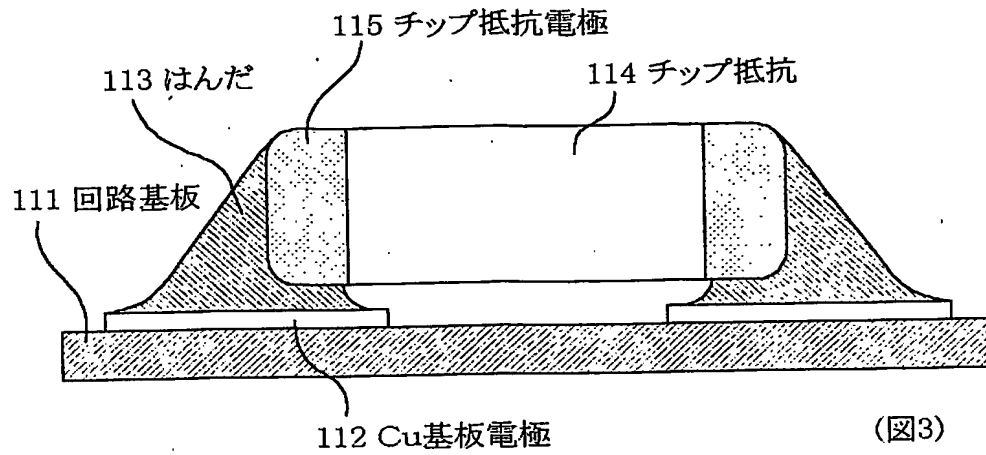
【図 1】



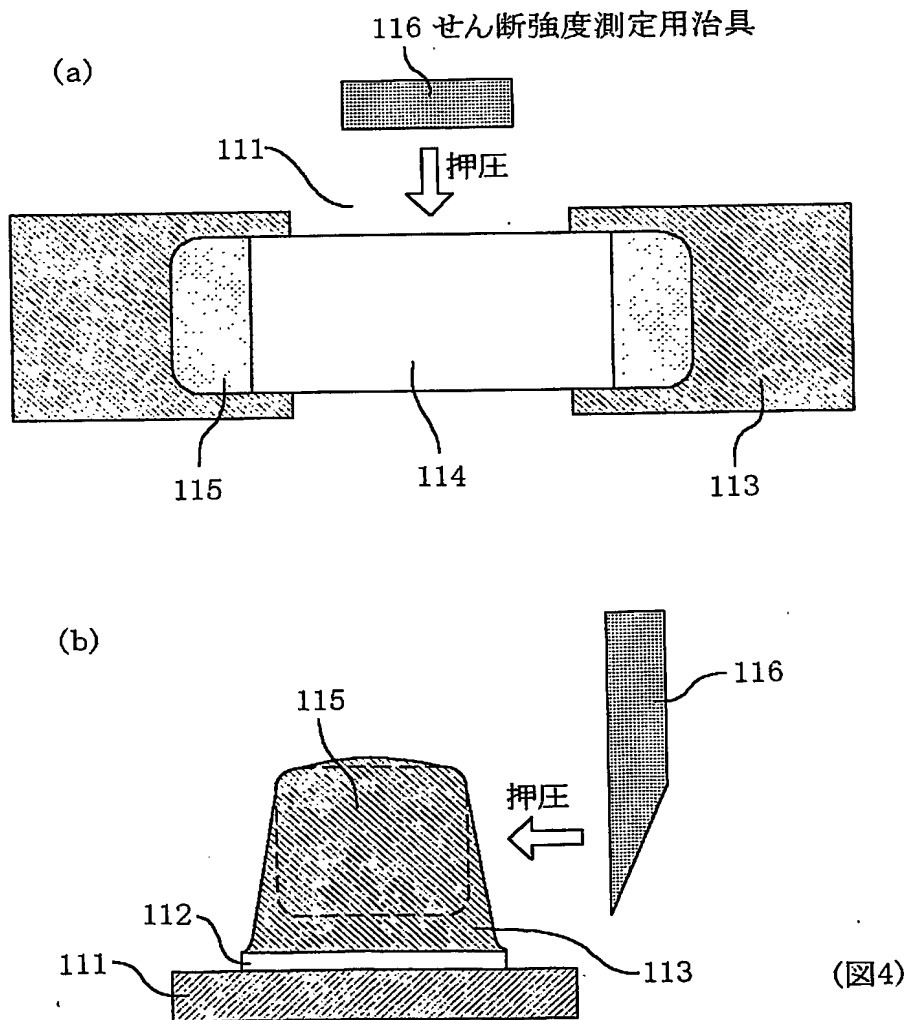
【図 2】



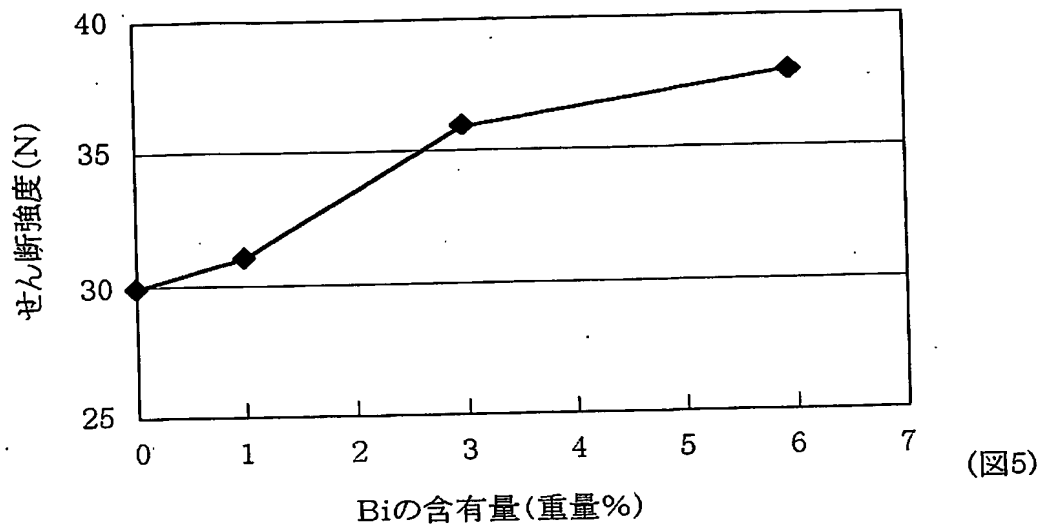
【図 3】



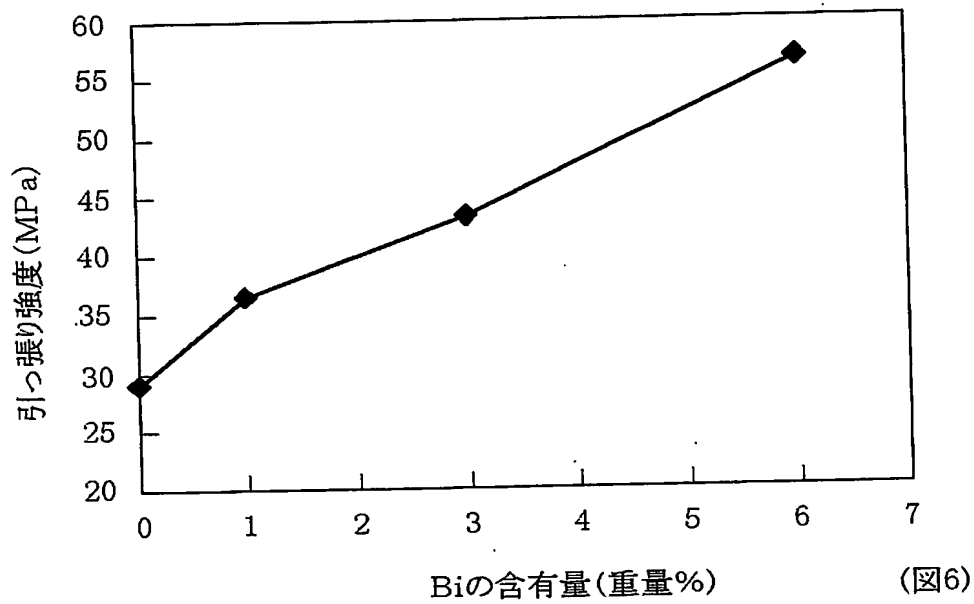
【図 4】



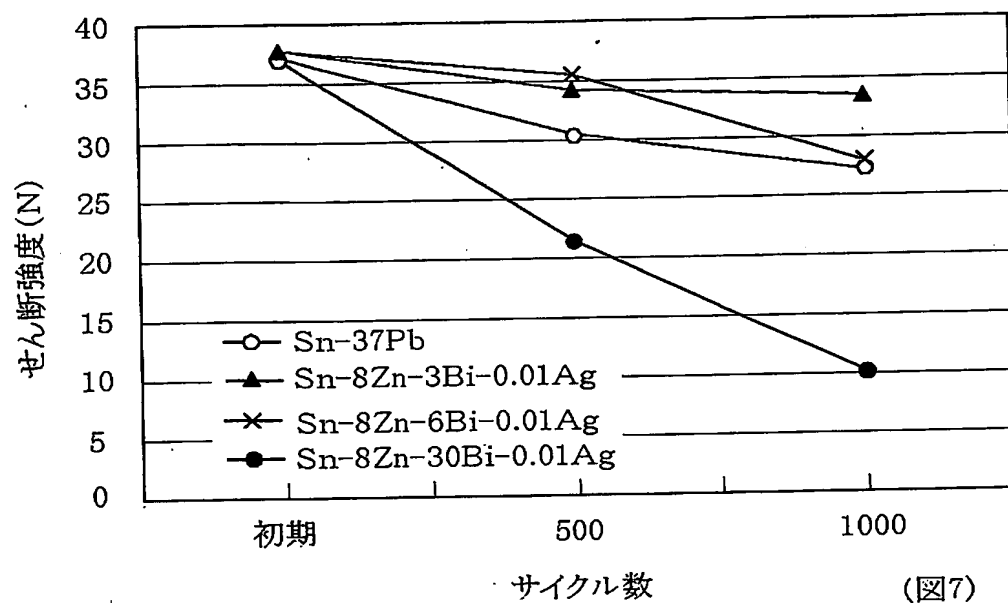
【図5】



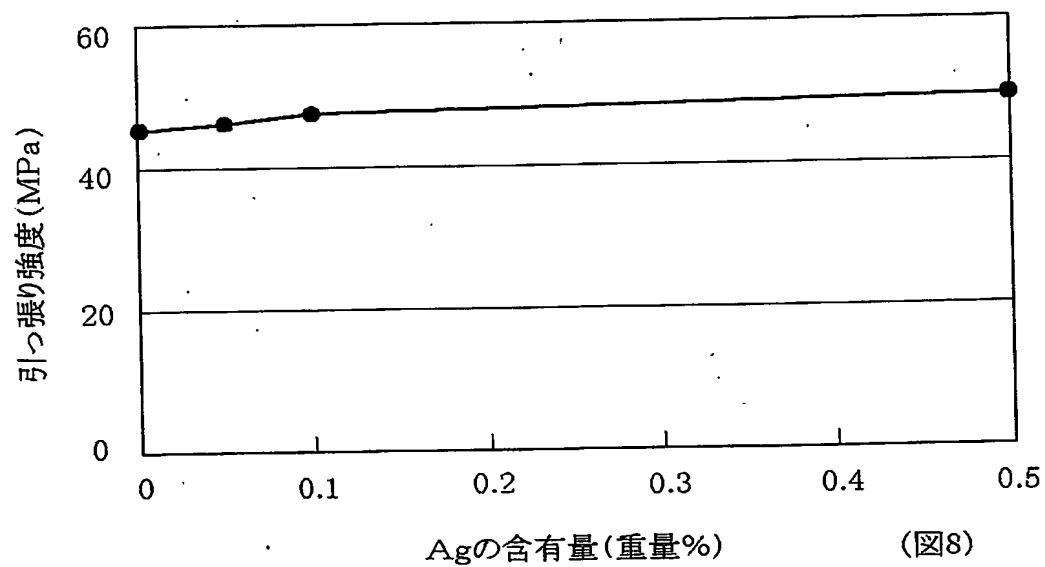
【図6】



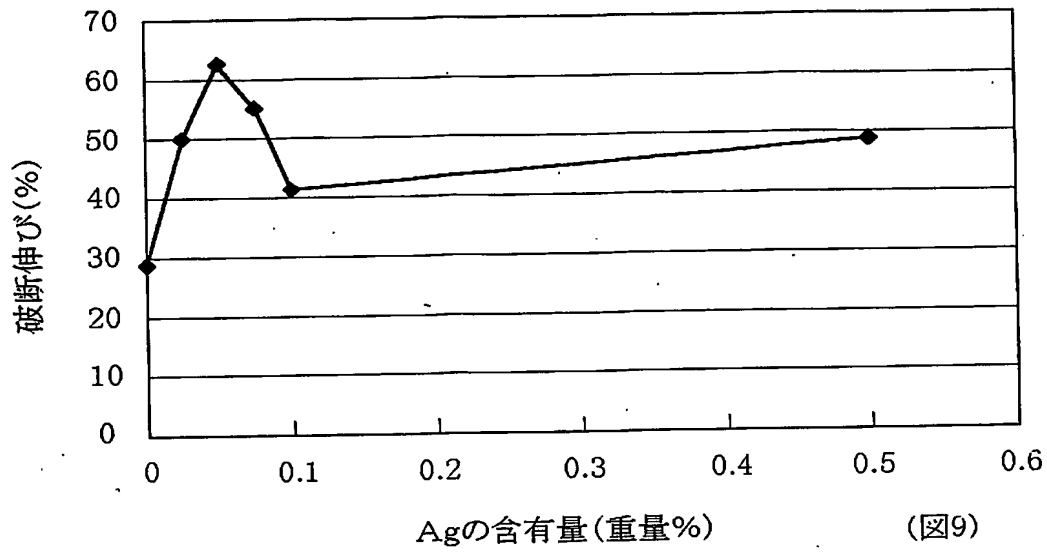
【図7】



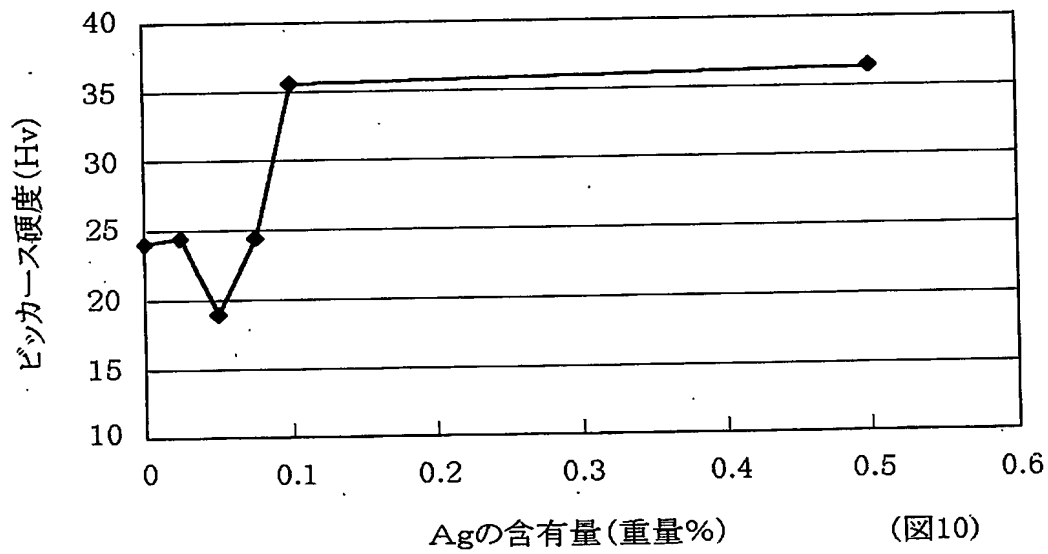
【図8】



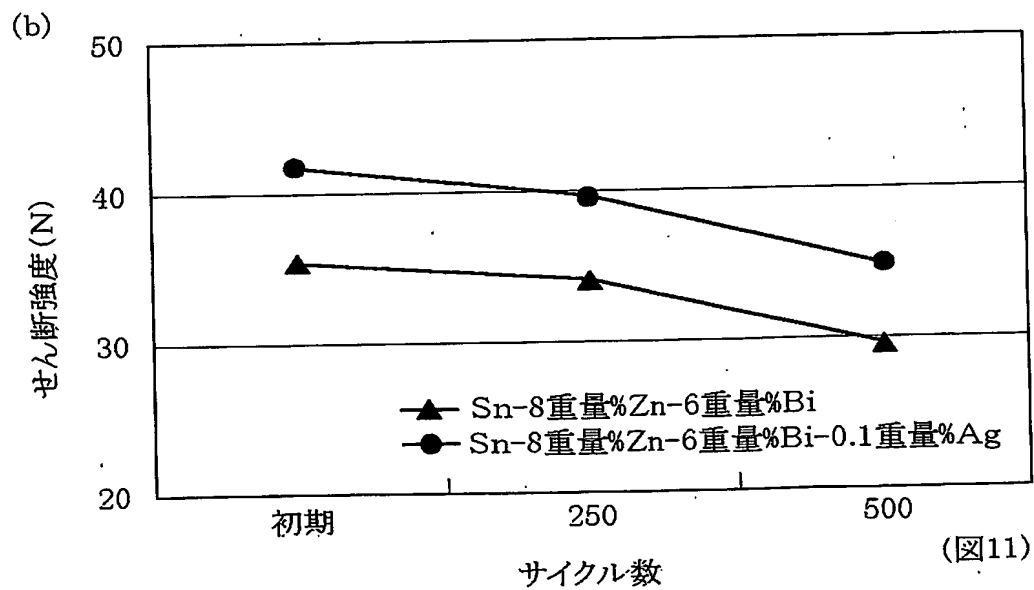
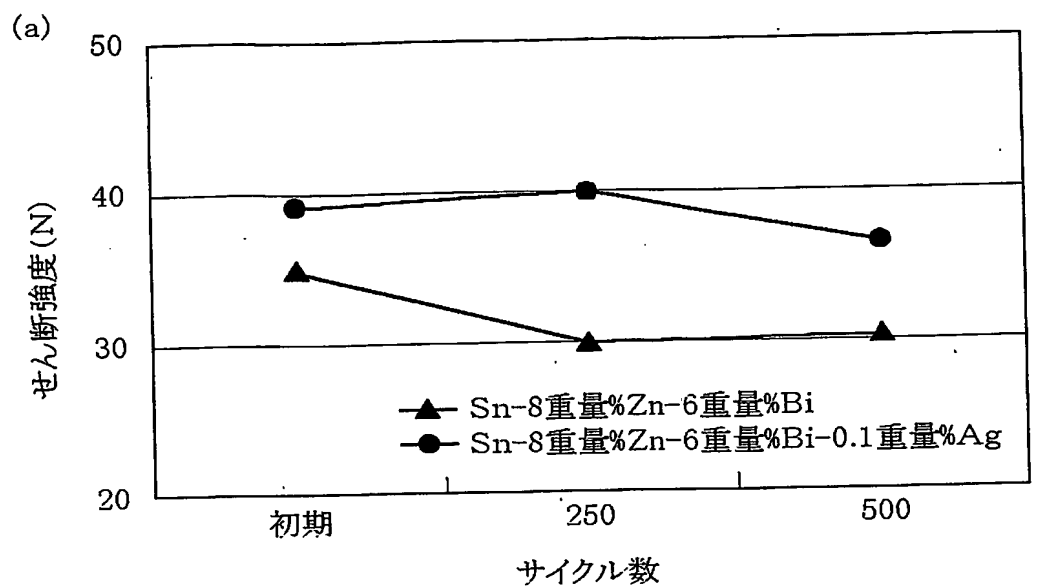
【図 9】



【図 10】



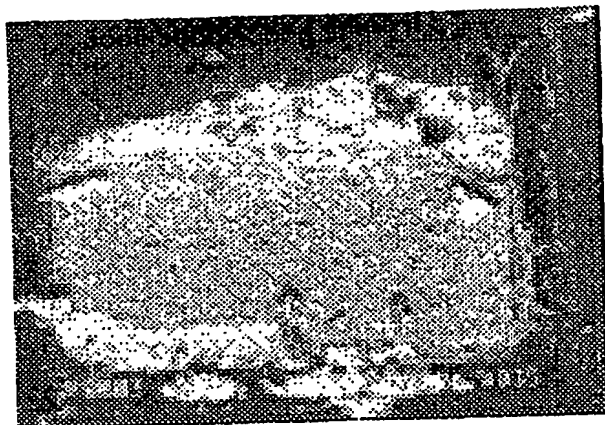
【図11】



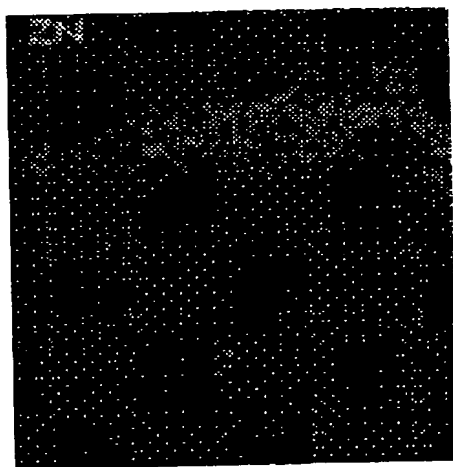
(図11)

【図 12】

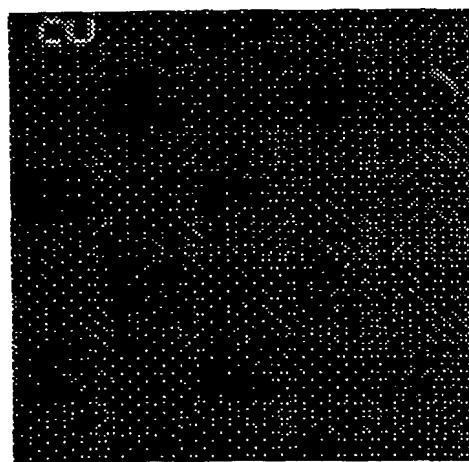
(a)



(b)

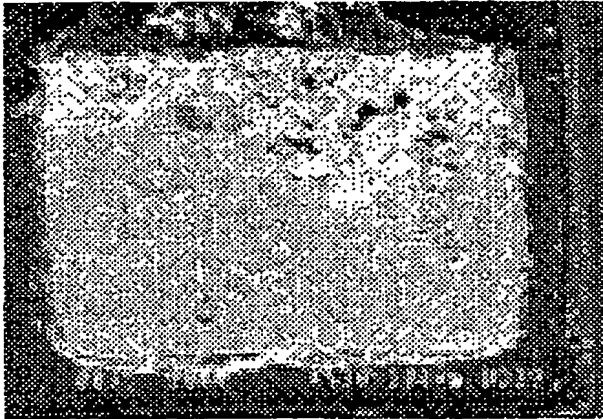


(c)

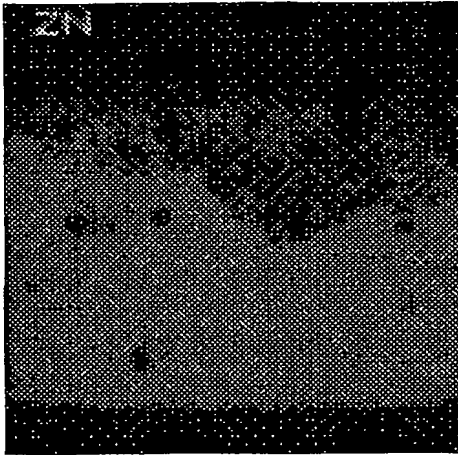


【図 13】

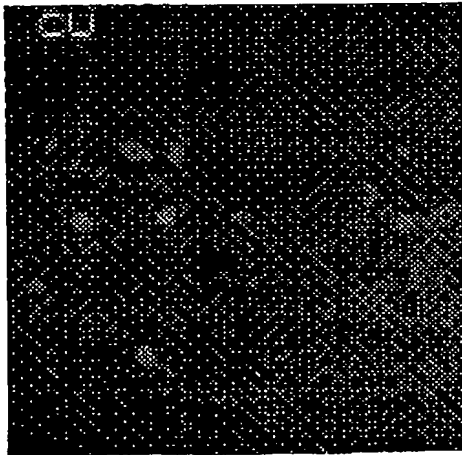
(a)



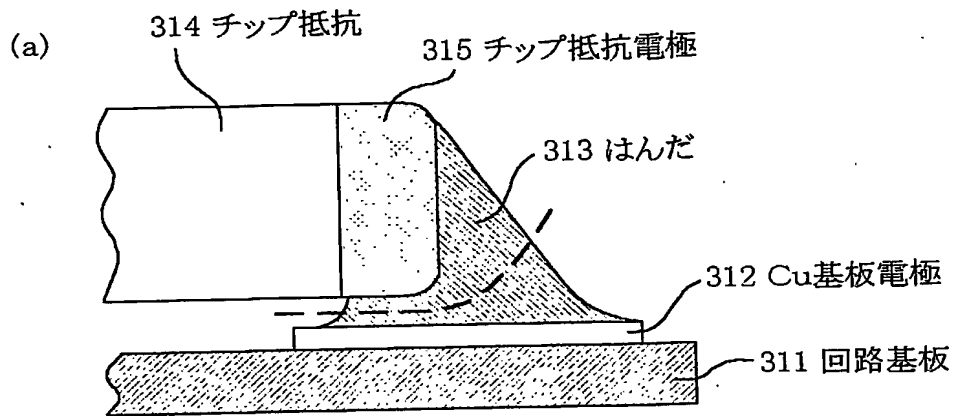
(b)



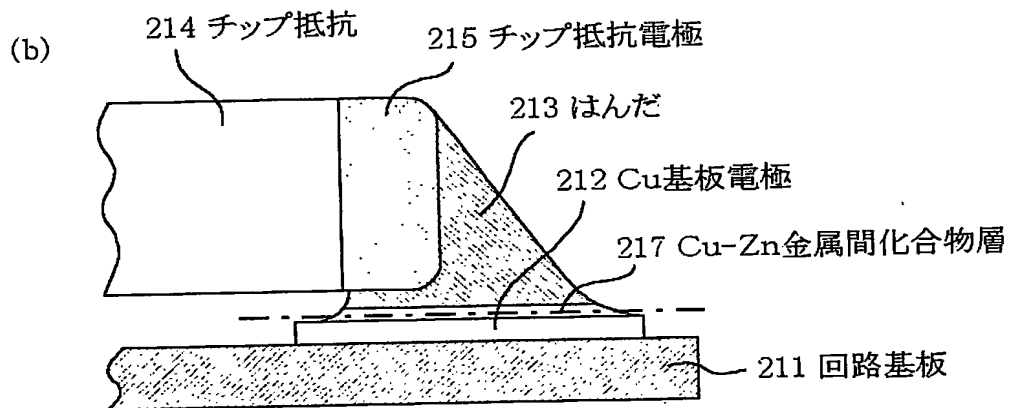
(c)



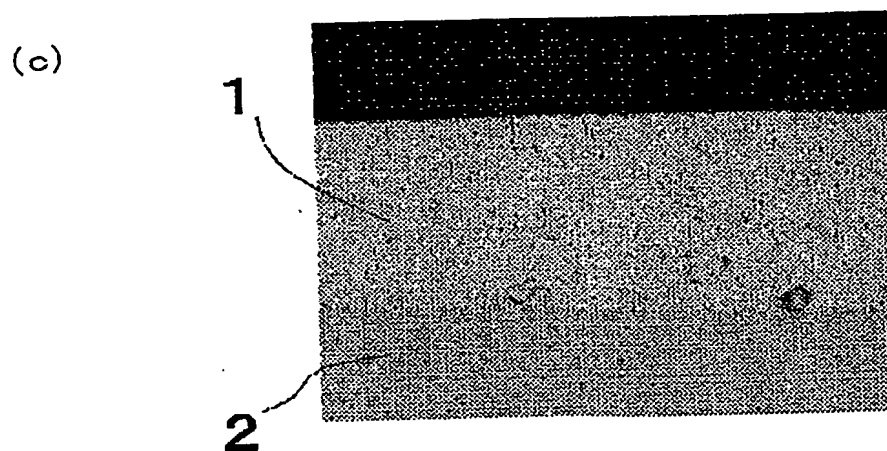
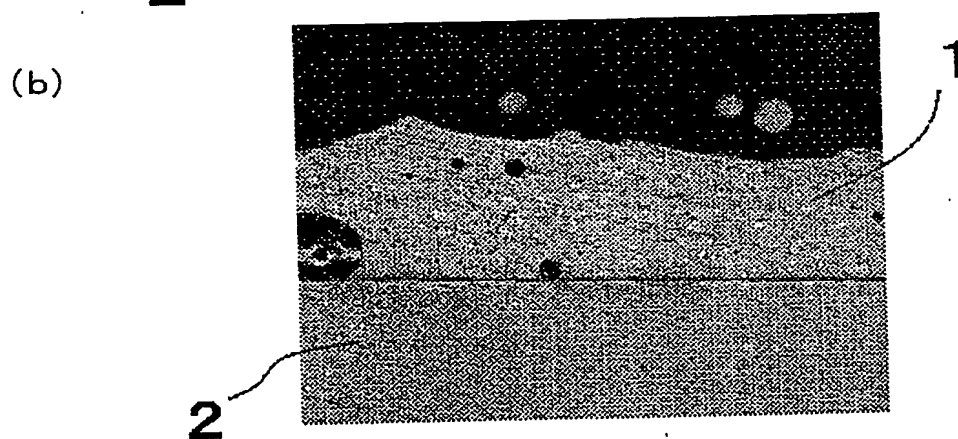
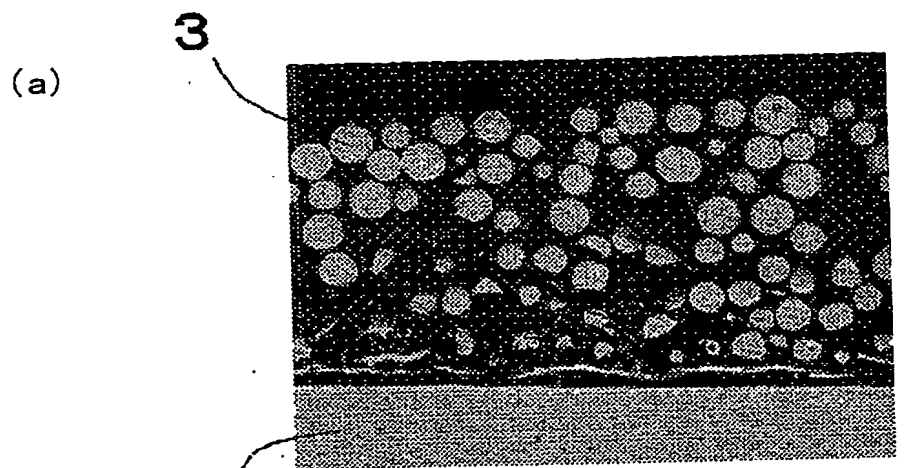
【図14】



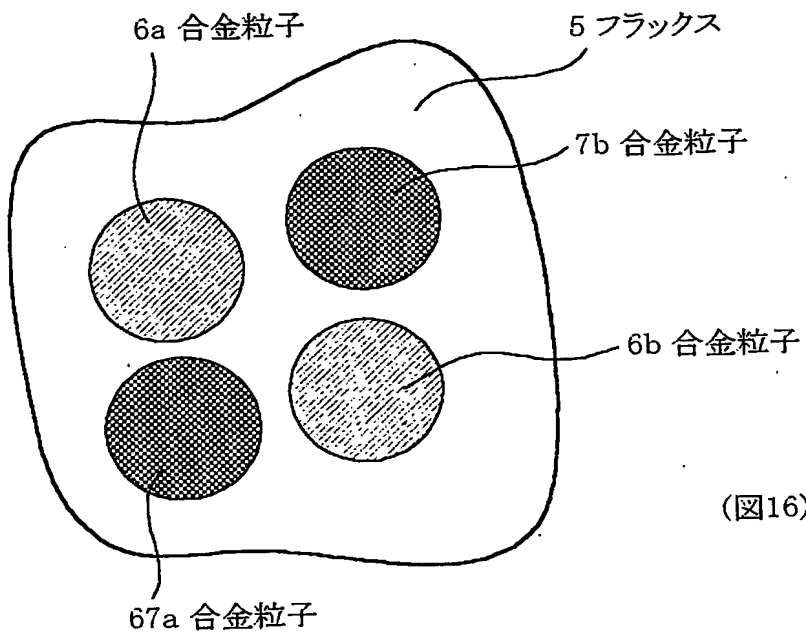
(図14)



【図 15】



【図16】



(図16)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の Sn-37 重量% Pb 共晶系はんだと同等の作業性、使用条件、および接合信頼性を備えた無鉛のはんだおよびそれを用いた実装品を提供する。

【解決手段】 亜鉛：7～10 重量%、ビスマス：6 重量%以下、銀：0.1 重量%以下で、残部が錫からなる組成とすることによって、その固相線温度が Sn-37 重量% Pb 共晶系はんだの融点以上となり、液相線温度と Sn-37 重量% Pb 共晶系はんだの融点との差が 10～20℃程度となるため、従来の Sn-37 重量% Pb 共晶はんだを使用する場合と同じリフロー炉を使用して、電子部品を実装することが可能である。また、銀が、引張り強度を向上させ、望ましくない金属間化合物の生成を抑制する。これにより、新規に基板全面での均一加熱可能なリフロー炉を導入することなく、Sn-37 重量% Pb 共晶はんだを使用する場合よりも優れた機械的強度を有する接合信頼性の高い実装品が得られる。

【選択図】 図 1

特願 2002-195433

出願人履歴情報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目7番1号

氏 名

日本電気株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.